

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245465

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 39/16		9155-4H	C 0 7 C 39/16	
37/88			37/88	
39/15		9155-4H	39/15	
45/86			45/86	
49/83		9049-4H	49/83	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-57428

(22) 出願日 平成7年(1995)3月16日

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区新川二丁目31番1号

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 古川 俊彦

福岡県北九州市小倉北区白萩町2番14-301号

(72) 発明者 米谷 起一

神奈川県横浜市青葉区柿の木台19-5

(74) 代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー原料用ビスフェノール類及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 4, 4'-ビスフェノール類を原料として製造され、成形されたポリマーが着色するのを可及的に防止することができるポリマー原料用ビスフェノール類及びその製造方法を提供する。

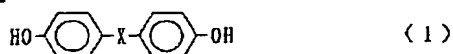
【構成】 4, 4'-ビスフェノール類中に、2, 4'-ビスフェノール類、トリスフェノール類、及び、アルキル置換 4, 4'-ビスフェノール類から選ばれた少なくとも1種のフェノール性化合物を合計で50~10,000重量ppmの範囲で含有するポリマー原料用ビスフェノール類及びその製造方法である。

【効果】 本発明のポリマー原料用ビスフェノール類を原料とすることにより、製造され、成形されるポリマーが着色するのを可及的に防止することができ、特に透明性や厳しい規格の色相が要求される光学用途等の透明なポリマーを製造するため原料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】



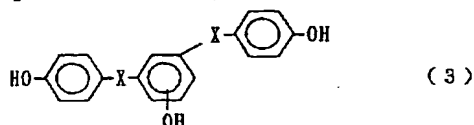
(但し、式中Xは2価の基である)で表される4, 4'-ビスフェノール類中に、下記一般式(2)

【化2】



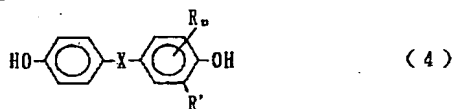
(但し、式中Xは2価の基である)で表される2, 4'-ビスフェノール類、下記一般式(3)

【化3】



(但し、式中Xは2価の基である)で表されるトリスフェノール類、及び、下記一般式(4)

【化4】



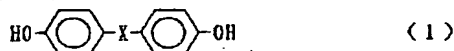
(但し、式中Xは2価の基であり、R及びR'は炭素数1以上のアルキル基であり、nは0又は1の整数である)で表されるアルキル置換4, 4'-ビスフェノール類から選ばれた少なくとも1種のフェノール性化合物を合計で50~10,000重量ppmの範囲で含有する

20

ことを特徴とするポリマー原料用ビスフェノール類。

【請求項2】 1の水酸基に対してはオルソ位に少なくとも1個の置換基を有し、他の水酸基に対してはオルソ位に置換基を有しないビスフェノール類を、4, 4'-ビスフェノール類に対して50~10,000重量ppmの範囲で添加したことを特徴とする下記一般式(1)

【化5】



(但し、式中Xは2価の基である)で表されるポリマー原料用ビスフェノール類。

40

【請求項3】 請求項1記載のポリマー原料用ビスフェノール類を製造するに際し、一般式(1)で表される4, 4'-ビスフェノール類中の一般式(2)、(3)及び(4)で表されるフェノール性化合物の合計含有量を測定し、その合計含有量が50重量ppmより低い場合には、

① フェノール性化合物(2)、(3)及び(4)の合計含有量の多い4, 4'-ビスフェノール類(1)と混合するか、

50

② 4, 4'-ビスフェノール類(1)の製造時にその精製工程で回収されたフェノール性化合物(2)、

(3)及び(4)の合計含有量の多い副生物を添加するか、又は、

③ 別に合成したフェノール性化合物(2)、(3)及び(4)から選ばれた少なくとも1種の化合物を添加し、その合計含有量が10,000重量ppmより多い場合には、

⑤ 更に精製するか、又は、

⑥ フェノール性化合物(2)、(3)及び(4)の合計含有量の少ない4, 4'-ビスフェノール類(1)と混合し、一般式(2)、(3)及び(4)で表されるフェノール性化合物の合計含有量を50~10,000重量ppmの範囲内に調整することを特徴とするポリマー原料用ビスフェノール類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、種々の透明なポリマーの製造用原料として有用な4, 4'-ビスフェノール類及びその製造方法に係り、より詳しくは、4, 4'-ビスフェノール類を原料として製造されたポリマーが着色するのを可及的に防止することができるポリマー原料用ビスフェノール類及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 例えば、代表的な4, 4'-ビスフェノール類の1つであるビスフェノールAは、一般に、アセトンと過剰のフェノールとを酸性触媒の存在下に反応させ、得られた反応混合物から水、アセトン及び/又は触媒を除去したのち、これを冷却してビスフェノールAとフェノールとのアダクツの結晶を析出させ、この結晶を母液から分離したのち、脱フェノール処理して製造されている。

【0003】 そして、このビスフェノールAは、高純度が要求されるような用途、例えばポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ樹脂等の透明なポリマーの製造原料として用いる場合には、単に不純物含有量が少ないというだけでなく、着色がない等の色相に優れていることも要求されている。

【0004】 このため、従来においては、着色等のない色相に優れたビスフェノールAを製造するため、ビスフェノールAにチオグリコール酸等の酸処理で脱色する方法(特公昭47-43937号公報)、リン酸アルカリ土類金属塩等を添加して処理する方法(特公昭37-10788号公報)、ビスフェノールAとフェノールとのアダクツを水や芳香族炭化水素溶剤で再結晶する方法(特開平5-294871号公報)、ビスフェノールAとフェノールとのアダクツから遠心薄膜蒸発器でフェノールを除去する際にこの遠心薄膜蒸発器を所定の圧力に維持してフェノールで洗浄する方法(特開平5-294877号公報)等が提案されている。

【0005】しかしながら、このような方法で高純度で着色等のない色相に優れたビスフェノールAを製造しても、このビスフェノールAを用いて光学用ポリカーボネート等の色相について要求の厳しい透明なポリマーを製造して成形した場合、製造した成形されたポリマーがその際の熱履歴により黄変する場合がある。

【0006】

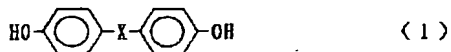
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、ポリマー製造時やその成形時に黄変等の着色が発生するのを可及的に防止できる4, 4'-ビスフェノール類について検討した結果、この4, 4'-ビスフェノール類中に所定のフェノール性化合物を所定の割合で存在させることにより、目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】従って、本発明の目的は、4, 4'-ビスフェノール類を原料として製造され、成形されたポリマーが着色するのを可及的に防止することができるポリマー原料用ビスフェノール類を提供することにある。また、本発明の他の目的は、このようなポリマー原料用ビスフェノール類を製造する方法を提供することにある。

【0008】

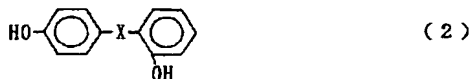
【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記一般式(1)

【化6】



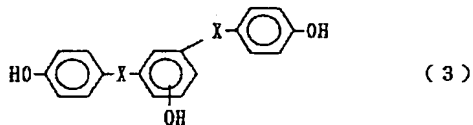
(但し、式中Xは2価の基である)で表される4, 4'-ビスフェノール類中に、下記一般式(2)

【化7】



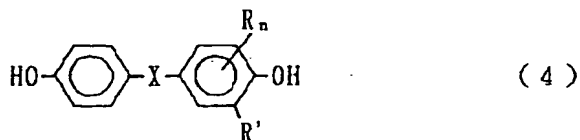
(但し、式中Xは2価の基である)で表される2, 4'-ビスフェノール類、下記一般式(3)

【化8】



(但し、式中Xは2価の基である)で表されるトリスフェノール類、及び、下記一般式(4)

【化9】

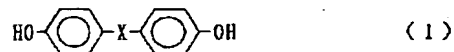


(但し、式中Xは2価の基であり、R及びR'は炭素数1以上のアルキル基であり、nは0又は1の整数である)で表されるアルキル置換4, 4'-ビスフェノール

類から選ばれた少なくとも1種のフェノール性化合物を合計で50~10,000重量ppmの範囲で含有するポリマー原料用ビスフェノール類である。

【0009】また、本発明は、1の水酸基に対してはオルソ位に少なくとも1個の置換基を有し、他の水酸基に対してはオルソ位に置換基を有しないビスフェノール類を、4, 4'-ビスフェノール類に対して50~10,000重量ppmの範囲で添加した下記一般式(1)

【化10】



(但し、式中Xは2価の基である)で表されるポリマー原料用ビスフェノール類である。

【0010】このようなポリマー原料用ビスフェノール類を製造するに際し、一般式(1)で表される4, 4'-ビスフェノール類中の一般式(2)、(3)及び(4)で表されるフェノール性化合物の合計含有量を測定し、その合計含有量が50重量ppmより低い場合には、

① フェノール性化合物(2)、(3)及び(4)の合計含有量の多い4, 4'-ビスフェノール類(1)と混合するか、

② 4, 4'-ビスフェノール類(1)の製造時にその精製工程で回収されたフェノール性化合物(2)、

(3)及び(4)の合計含有量の多い副生物を添加するか、又は、

③ 別に合成したフェノール性化合物(2)、(3)及び(4)から選ばれた少なくとも1種の化合物を添加し、その合計含有量が10,000重量ppmより多い場合には、

⑤ 更に精製するか、又は、

⑥ フェノール性化合物(2)、(3)及び(4)の合計含有量の少ない4, 4'-ビスフェノール類(1)と混合し、一般式(2)、(3)及び(4)で表されるフェノール性化合物の合計含有量を50~10,000重量ppmの範囲内に調整するポリマー原料用ビスフェノール類の製造方法である。

【0011】上記一般式(1)~(4)において、2価の基Xとしては、例えば-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-, -SO₂-, -CH₂C(CH₃)₂-, -O-等を挙げることができ、好ましくはベンゼン環の隣が-C(CH₃)₂-や-SO₂-のように嵩高いものであるのが望ましい。

【0012】本発明において、一般式(1)で表される4, 4'-ビスフェノール類としては、具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(ヒドロキシフェニル)エタン、ジヒドロキシビフェニル、ビス(ヒドロキシフェニル)トリメチルシクロヘキサン、ビス(ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス(ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(ヒドロキシフェニル)スル

ホン、ビス(ヒドロキシフェニル)ケトン等を挙げることができる。

【0013】また、この4, 4'-ビスフェノール類中に存在させるフェノール性化合物としては、一般式

(2) で表される2, 4'-ビスフェノール類、一般式

(3) で表されるトリスフェノール類及び一般式(4) で表されるアルキル置換4, 4'-ビスフェノール類の何れか1種以上である。そして、この4, 4'-ビスフェノール類に添加する「1の水酸基に対してはオルソ位に少なくとも1個の置換基を有し、他の水酸基に対してはオルソ位に置換基を有しないビスフェノール類」としては、上記一般式(2)や一般式(4)で表されるフェノール性化合物があるが、これには限定されない。なお、オルソ位に有する置換基としては、アルキル基、アリール基等があげられるほか、一般式(1)におけるXもこの置換基としてみられる。

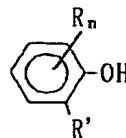
【0014】一般式(2)で表される2, 4'-ビスフェノール類としては、2, 4'-ビスフェノールA、2, 4'-ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン等がある。このような化合物の場合、2位のOH基に隣接する2価の基Xが高高いものであるのが好ましい。

【0015】そして、2, 4'-ビスフェノールAのような化合物は、4, 4'-ビスフェノールA等を製造する際の副生物として得られるので、精製の程度を制御することによって所定量含有させることができるが、他の不純物量が同時に増加することによる性状悪化が生ずるので、精製の程度をいたずらに低下させることは不利である。4, 4'-ビスフェノールA等の精製工程では、2, 4'-ビスフェノールAのような化合物が不純物として高濃度で排出される濾液や留分が存在するので、これらを必要により精製して所定量添加することが有利である。勿論、別途に得られた2, 4'-ビスフェノールAのような化合物を所定量添加することも好適である。

【0016】また、一般式(3)で表されるトリスフェノール類としては、ビスフェノールと、フェノールと、アセトンとが反応して得られる化合物がある。そして、このトリスフェノール類の一般式において、OH基の置換位置は2位又は4位である。このようなトリスフェノール類も、4, 4'-ビスフェノールA等を製造する際の副生物として得られるので、上記と同様に所定量添加するのがよい。

【0017】更に、一般式(4)で表されるフェノール性化合物は、4, 4'-ビスフェノール類中に上記と同様に副生物としても得られるので、上記と同様に所定量添加するのがよい。また、これを積極的に存在せしめる方法としては、4, 4'-ビスフェノール類の製造時にフェノール原料の一部として下記一般式(5)

【化11】



(5)

(但し、式中R及びR'は炭素数1以上のアルキル基であり、nは0又は1の整数である)で表されるアルキルフェノールの所定量を添加してもよい。

【0018】このアルキルフェノールとしては、代表的には2-ターシャリブチルフェノール、2-ターシャリブチル-6-メチルフェノール、2, 6-ジターシャリブチルフェノール、o-クレゾール、o-エチルフェノール、2, 6-キシレノール等を挙げることができる。また、このようなアルキルフェノールを添加する割合については、例えばフェノール原料中に1重量%添加すれば、製造される4, 4'-ビスフェノール類中に約1重量%の割合で一般式(4)のフェノール性化合物が生成するので、このフェノール性化合物が4, 4'-ビスフェノール類中に50~10, 000重量ppmの範囲内で生成するように添加してもよく、また、例えば4, 4'-ビスフェノール類中に10, 000重量ppmを越えて一般式(4)のフェノール性化合物が生成する用に添加し、得られた4, 4'-ビスフェノール類を高純度の4, 4'-ビスフェノール類と混合してフェノール性化合物の合計含有量を50~10, 000重量ppmの範囲内に調整するようにしてもよい。

【0019】上記一般式(2)、(3)及び(4)で表されるフェノール性化合物を4, 4'-ビスフェノール類中に存在せしめる割合としては、通常50~10, 000ppm、好ましくは200~3000ppmであり、50ppmより少ないとそのような4, 4'-ビスフェノール類を用いて製造され、成形されたポリマーに黄変等の着色が発生する場合があります。反対に、10, 000ppmより多くなると4, 4'-ビスフェノール類それ自体が着色する虞がある。

【0020】そして、これらフェノール性化合物を4, 4'-ビスフェノール類中に存在せしめる方法としては、特に制限はないが、好ましくは以下のような方法で行うのがよい。

【0021】すなわち、先ず、一般式(1)で表される4, 4'-ビスフェノール類中の一般式(2)、(3)及び(4)で表されるフェノール性化合物の合計含有量を測定する。

【0022】そして、測定された合計含有量が50重量ppmより低い場合には、①フェノール性化合物(2)、(3)及び(4)の合計含有量の多い4, 4'-ビスフェノール類(1)と混合するか、②4, 4'-ビスフェノール類(1)の製造時にその精製工程で回収されたフェノール性化合物(2)、(3)及び(4)の合計含有量の多い副生物を添加するか、あるいは、③別

に合成したフェノール性化合物(2)、(3)及び(4)から選ばれた少なくとも1種の化合物を添加し、一般式(2)、(3)及び(4)で表されるフェノール性化合物の合計含有量を50~10,000重量ppmの範囲内に調整する。また、上記「1の水酸基に対してはオルソ位に少なくとも1個の置換基を有し、他の水酸基に対してはオルソ位に置換基を有しないビスフェノール類」を添加する場合も同様である。

【0023】また、測定された合計含有量が10,000重量ppmより多い場合には、⑤更に精製するか、あるいは、⑥フェノール性化合物(2)、(3)及び(4)の合計含有量の少ない4,4'-ビスフェノール類(1)と混合し、一般式(2)、(3)及び(4)で表されるフェノール性化合物の合計含有量を50~10,000重量ppmの範囲内に調整する。

【0024】本発明のポリマー原料用ビスフェノール類は、これを原料として製造され、成形されたポリマーが着色するのを可及的に防止することができるので、透明で着色がない等の色相に優れたポリマー、例えば光学用途のポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ樹脂等の製造原料として好適に用いることができる。

【0025】本発明のポリマー原料用ビスフェノール類を用いて上記ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ樹脂、ポリエーテルエーテルケトン等を製造する方法としては、従来公知の方法をそのまま採用することができる。

【0026】

【作用】本発明によれば、ポリマー原料として用いられる4,4'-ビスフェノール類中のフェノール性化合物がポリマーの製造時や成形時に熱安定化剤として作用し、これによって製造され、成形されたポリマーが着色するのを可及的に防止することができるものと考えられる。

【0027】成形時のポリマーの着色は、ポリマーの熱劣化に起因している。この熱劣化を防止するフェノール性化合物(ArOH)は、次式で示すように、ポリマーからのラジカル(R・)に水素原子を供与し、自らは安定なフェノキシ型ラジカル(ArO・)となり、これによってラジカル連鎖を停止し得る機能を発揮する。
$$R\cdot + ArOH \rightarrow R-H + ArO\cdot$$

この安定なフェノキシ型ラジカル(ArO・)を電子スピン共鳴(ESR)法で観測することにより、フェノール性化合物の熱安定化剤としての機能を確認することができる。従って、ESR法の値と樹脂の着色とは相関が大きい。

【0028】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

【0029】実施例1

強酸性陽イオン交換樹脂を触媒としてアセトンとフェノールとを反応させ、得られた反応混合物から水等の低沸点物を分離し、これを冷却してビスフェノールAとフェノールとのアダクトを析出させ、得られたアダクトを分離してフェノールで再結晶し、精製されたアダクトの結晶を得た。この精製アダクト(ビスフェノールA約60重量%、フェノール約40重量%)を薄膜蒸発器に装入し、真空度1.5~3 Torr、温度200℃でフェノールを蒸発させ、ビスフェノールAを得た。

【0030】得られたビスフェノールAの不純物の種類とその濃度を測定した。結果は、残留フェノール10ppm、2,4-ビスフェノールA[一般式(2)]24ppm、トリスフェノール類[一般式(3)]4ppm、3-メチル置換ビスフェノールA[一般式(4)]8ppm、その他355ppmであって、合計不純物量が401ppmであり、また、一般式(2)、(3)及び(4)の合計含有量が36ppmであった。

【0031】このようにして得られたビスフェノールAに、別に合成した2,4-ビスフェノールA[一般式(2)]1000ppmを添加し、一般式(2)、(3)及び(4)の合計含有量が1036ppmのポリマー原料用ビスフェノールAを製造した。

【0032】次に、このポリマー原料用ビスフェノールA22.3gと炭酸ジフェニル21.4gとを溶融法により重合させたのち、クロロホルム/メタノールで再沈精製し、ポリカーボネート粉末を製造した。得られたポリカーボネート粉末について、樹脂の熱安定化の指標となる安定ラジカルが存在をESRで測定した。

【0033】このESR測定は、ポリカーボネート粉末0.15gをESR測定用石英管(内径3.75mm、外径5.0mm)に入れ、窒素置換したのち、これを加熱する前に、測定条件(磁場323.5±7.5mT、磁場変調周波数100kHz、磁場変調幅0.32mT、増幅回路の時定数0.1秒、マイクロ波出力8mW、室温)で行った。結果は、ESRシグナルを観測できなかった。これは、加熱前にはラジカルがないことを示している。

【0034】次に、250~330℃で加熱したのち、冷却して上記と同様にESR測定を行った。結果は、g値2.0042、ΔH_{pp}(peak-to-peak line width)14.4Gのシングレットを示す安定なフェノキシ型ラジカルESRシグナルが観察された。

【0035】比較例1

上記実施例1で製造された一般式(2)、(3)及び(4)の合計含有量が36ppmのビスフェノールAを用い、実施例1と同様にしてポリカーボネートを製造し、このポリカーボネートについて、実施例1と同様にして、加熱前後のESRを測定した。結果は、加熱前後共にESRシグナルが観察されなかった。

【0036】実施例2

上記実施例1で製造された一般式(2)、(3)及び(4)の合計含有量が36ppmのビスフェノールA 10gに、同様にして別に製造した一般式(2)、(3)及び(4)の合計含有量が1164ppmのビスフェノールA 10gを均一に混合し、一般式(2)、(3)及び(4)の合計含有量が1200ppmのポリマー原料用ビスフェノールA 20gを製造した。

【0037】得られたポリマー原料用ビスフェノールA 10.8gと、テレフタル酸クロライド/イソフタル酸クロライド1:1の混合物10.2g、p-ターシャリブチルフェノール0.76g、水酸化カルシウム11.1g、トリエチルアミン0.1mlとを用い、1,2-ジクロロエタン中で反応させたのち、再沈精製して全芳香族ポリエステル粉末を製造した。

【0038】このようにして得られた全芳香族ポリエステル粉末について、上記実施例1と同様にして加熱前後のESRを測定した。結果は、加熱前にはESRシグナルが観察されなかったが、加熱後にはESRシグナルが

観察された。

【0039】比較例2

上記実施例1で製造された一般式(2)、(3)及び(4)の合計含有量が36ppmのビスフェノールAを用い、実施例2と同様にして全芳香族ポリエステル粉末を製造し、この全芳香族ポリエステル粉末について上記実施例1と同様にして加熱前後のESRを測定した。結果は、加熱前後共にESRシグナルが観察されなかった。

【0040】

【発明の効果】本発明のポリマー原料用ビスフェノール類は、これを原料として製造され、成形されるポリマーが着色するのを可及的に防止することができ、特に透明性や厳しい規格の色相が要求される光学用途等の透明なポリマーを製造するため原料として有用である。また、本発明の方法は、このようなポリマー原料用ビスフェノール類を製造する方法として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 315/06			C 0 7 C 315/06	
317/22		7419-4H	317/22	
319/26			319/26	
323/20		7419-4H	323/20	
C 0 9 K 15/08			C 0 9 K 15/08	
15/14			15/14	
// C 0 8 G 59/06	NGZ		C 0 8 G 59/06	NGZ
63/195	NNC		63/195	NNC
64/04	NPT		64/04	NPT
65/44	NQX		65/44	NQX

(72)発明者 杉山 義雄
神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 松尾 真嗣
福岡県北九州市小倉北区中井4丁目10番3号
(72)発明者 佐倉 克彦
福岡県北九州市小倉北区中井4丁目6番14-401号